1926

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Giessen.
Direktor: Geh. Medizinalrat Prof. Dr. Geppert.

Lane Medical Library

Ueber Adsorption alkalischer Tierkohle gegenüber Jodkalium

DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

veterinärmedizinischen Fakultät

der

Hessischen Landes-Universität zu Giessen

vorgelegt von

Karl Hellwig
prakt. Tierarzt aus Allendorf

Giessen 1926

Verlagsdruckerei Albin Klein in Giessen
vorm. Wilh. Keller, gegr. 1783

Gedruckt mit Genehmigung der Veterinär-medizinischen Fakulität der Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen.
Referent: Geh. Medizinalrat Prof. Dr. Geppert.

In mehrfachen Arbeiten aus dem Pharmakologischen Institut zu Gießen ist ausgeführt, daß sich in relativ einfacher Weise Jod im Urin quantitativ nachweisen läßt, wenn man denselben alkalisch macht, mit Tierkohle behandelt und dann in der üblichen Weise auf Jod untersucht. Versucht man dagegen die Jodbestimmung in nicht vorbehandeltem Urin in bekannter Weise auszuführen, indem man ihn nach Ansäuern mit Nitrit versetzt und mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform ausschüttelt, so gelingt dies sehr häufig nicht, weil sich eine Emulsion des Schwefelkohlenstoffs bildet, die sich als nicht sprengbar erweist. Es ist nun zuerst von Sonnenberg[1]) beobachtet worden, daß, wenn man relativ große Mengen Tierkohle (auf 50 ccm Urin einen gehäuften Teelöffel Kohle) hinzusetzt und filtriert, man dann beim nachherigen Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff keine Emulsion erhält. Es ließ sich zunächst qualitativ auf diesem Weg Jod gut nachweisen. Indeß hat die weitere Untersuchung ergeben, daß sich das Jod quantitativ so nicht nachweisen läßt; denn der Regel nach wird Jodkali in neutraler und saurer Lösung von der Tierkohle fast vollkommen zurückgehalten, wie das von Theo Bender[2]) nachgewiesen wurde. Bender nahm eine Lösung von 10 mg Jod als Jodkalium in 100 ccm Wasser, versetzte mit etwas Schwefelsäure und 10 g Tierkohle. Im Filtrat ließ sich kein Jod mehr nachweisen; bleibt die Lösung des Jodkaliums neutral, so geht

[1]) Kurt Sonnenberg: Der qualitative Nachweis von kleinen Jodkalimengen im Urin. Diss. Giessen. 1925.

[2]) Theo Bender: Eine einfache Methode des quantitativen Nachweises von Jodkali im Urin. Diss. aus dem Pharm. Inst. der Univ. Giessen 1926.

eine Spur Jod in das Filtrat über. Aehnliche Resultate erhielt er mit Kochsalzlösung, wenn auch lange nicht so ausgeprägt. Er erhielt dabei aus dem neutralen Filtrat 86%, aus dem saueren Filtrat 92% und aus dem alkalischen Filtrat 100% des Kochsalzes wieder. Die Zurückhaltung des Jodes in der Tierkohle ist also eine viel stärkere, falls es sich um neutrale oder saure Lösungen handelt. Offenbar ist die Alkalescenc der Kohle die Bedingung für die volle Durchlässigkeit. Dies setzt voraus, daß Kalilauge von der Kohle adsorbiert wird. Als Bender dann 100 ccm 1prozentiger Kalilauge mit 10 g Tierkohle schüttelte und filtrierte, erhielt er einen Verlust von 44% Kalilauge. Noch eines weiteren Versuches von Bender mag hier gedacht sein: Zuweilen glückt es, mit normalem Urin die Jodprobe anzustellen, ohne die Emulsion mit Schwefelkohlenstoff zu erhalten. Als er nun 100 ccm eines solchen Urins wiederum mit 10 mg Jod als Jodkalium versetzte und in der üblichen Weise den Jodgehalt bestimmte, erhielt er nur 5,6 mg Jod wieder. Demnach sind im normalen Urin Substanzen vorhanden, welche das freiwerdende Jod aufnehmen. Ganz anders gestalteten sich die Resultate, als er nun alkalische Tierkohle benutzte.

5 Spatel Tierkohle wurden mit 10 ccm normaler Kalilauge und 10 ccm Wasser benetzt, dann wird eine Lösung aus 90 ccm Urin, 10 mg Jod als Jodkalium in 10 cm Wasser und 10 ccm normaler Kalilauge mit der Tierkohle geschüttelt, filtriert und 65 ccm des Filtrats werden zur Analyse verwandt. Das Resultat ergab 6,0 mg, gleich 96%. Derselbe Versuch mit Hundeurin wiederholt, ergab 97,2% des angewandten Jodes.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß, falls die Kohle zuerst mit Kalilauge alkalisch gemacht und dann der Urin ebenfalls alkalisch gemacht, mit ihr ausgeschüttelt wird, im Filtrat in der Tat so gut wie alles Jod erscheint.

Bei späteren Versuchen fiel auf, daß man nicht immer so günstige Resultate erhält, und es erwies sich daher als notwendig, die Frage noch einmal durchzuprüfen. Als wahrscheinlichster Grund erschien von vornherein, daß später eine andere Kohle benutzt wurde. Ich habe zwei verschiedene Sorten Tierkohle (Merk) benutzt.

Ursprünglich arbeitete ich nach demselben Plan wie meine Vorgänger, d. h. aus dem alkalischen Gemenge von Tierkohle

und Urin filtrierte ich ein bestimmtes Quantum ab, also entsprechend dem Benderschen Verfahren von 130 ccm Flüssigkeit 65 ccm. Späterhin änderte ich das Verfahren ab und laugte die Kohle solange mit Wasser aus, bis eine größere Menge des Filtrates (etwa 50—100 ccm) keine Jodreaktion mehr ergab.

Meinen Versuchen über Jodzurückhaltung liegt, wie aus dem Gesagten hervorgeht, der Gedanke zu Grunde, daß Substanzen im Urin, die geeignet sind, mit Schwefelkohlenstoff eine Emulsion zu bilden, auch von stark alkalischer Kohle zurückgehalten werden. Ein solcher Nachweis läßt sich in der Tat führen. Pferdeurin enthält wohl der Regel nach ziemlich viel Muzin, was leicht durch Ausfällen mit Essigsäure nachweisbar ist. Behandelt man nun einen solchen Pferdeurin mit alkalisch gemachter Kohle und filtriert, so läßt sich im Filtrat in der Tat Muzin nicht mehr nachweisen. Einen weiteren Versuch in dieser Richtung stellte ich mit einer Seifenlösung an. Es wurde eine 5prozentige Lösung von ölsaurem Natrium dargestellt. Zu dem Zweck wurden 5 g reine Oelsäure (Acidum oleinicum purum, Merck) mit etwas Wasser und vorsichtigem Laugenzusatz solange gekocht, bis eine klare Lösung entstand, alsdann mit Wasser auf 100 verdünnt. Der Versuch gestaltete sich folgendermaßen:

20 ccm dieser wasserklaren Lösung werden mit 5 ccm einer 20prozentigen Kalilauge und mit 35 ccm destilliertem Wasser versetzt, sodaß 60 ccm Flüssigkeit entstehen. Ferner werden 3 Spatel Tierkohle (6 g) mit 20 ccm einer 10prozentigen Kalilauge versetzt und dann mit der Seifenlösung geschüttelt. Zum Schluß wird filtriert und die Kohle so lange mit destilliertem Wasser nachgewaschen, bis das ablaufende Filtrat keine Trübung mehr mit Schwefelsäure ergab (also keine Oelsäure mehr enthielt). Es fiel dabei auf, daß die Kohle zum Schluß einen glänzenden Spiegel bildete, offenbar durch Zurückhaltung der Seife. Das Filtrat wurde dann angesäuert, mit Petroläther ausgeschüttelt und der Petroläther verjagt. Es blieben zum Schluß 0,5 g Oelsäure übrig. Demnach war die Hälfte der ölsauren Seife in der Tierkohle haften geblieben.

Die Versuche mit Jodkalium wurden nun in folgender Weise angestellt: Um meine Reagentien zu prüfen, setzte ich den Kontrollversuch ohne Tierkohle an. Ich versetzte 100 ccm Wasser mit 10 ccm einer Jodkaliumlösung entsprechend 10 mg Jod,

machte diese Lösung durch Zugabe von 5 ccm 20prozentiger Kalilauge alkalisch, säuerte an, schüttelte mit Nitrit und Schwefelkohlenstoff im Scheidetrichter aus und titrierte das Jod im abgezogenen Schwefelkohlenstoff. Zum Titrieren verwandte ich hier, wie stets, 1/127 normal Natriumthiosulfatlösung (1 ccm = 1 mg Jod). Ich verbrauchte 10 ccm der Natriumthiosulfatlösung entsprechend 10 mg Jod. Dasselbe Resultat erhielt ich mehrfach auch bei den Versuchen ohne Alkalizusatz. Demnach war der Jodnachweis an sich mit meinen Reagentien scharf.

Ich gehe nunmehr über zu den Versuchen mit Kohlezusatz. Die ersten Versuche wurden mit einer bereits im Laboratorium vorhandenen Kohle gemacht und zwar nach der Methode von Bender, d. h. mit Abfiltrieren eines aliquoten Teils der verwandten Flüssigkeit und Bestimmen des Jodes in diesem Teil.

Im ersten Versuch wurden 100 ccm Wasser, 20 ccm Jodkaliumlösung entsprechend 20 mg Jod, mit 5 ccm 20prozentiger Kalilauge versetzt. Dann wurden 20 ccm 20prozentige Kalilauge und 10 g Tierkohle gemischt und mit der wässerigen Lösung geschüttelt. Es wurden 70 ccm abfiltriert und hierin das Jod bestimmt. Es sollten darin 10 mg Jod enthalten sein, es waren aber nur 9 mg darin enthalten, also ein Fehler von 10%.

Die nächsten Versuche wurden in derselben Weise angesetzt, nur verwandte ich überall die Hälfte des angewandten Materials, doch wurde die Mischung in einem kräftig wirkenden Schüttelapparat verschieden lange geschüttelt (2—10 Minuten). Die Versuche ergaben nach 2 Minuten langem Schütteln in 70 ccm 4,3 mg Jod, statt 5,0 mg; bei 10 Minuten langem Schütteln 4,5 mg Jod, statt 5 mg. Es ergab sich also im Ganzen, daß die Schüttelung in der Maschine keinen besseren Effekt hatte. Der Verlust (etwa 10%) blieb stets derselbe. Zunächst wurde nun versucht, ob sich durch Variieren des Alkalizusatzes ein besseres Resultat erzielen ließe. Bei den ersten diesbezüglichen Versuchen wurde stärker alkalisch gemacht, und zwar wurde die resultierende Flüssigkeit auf 5% Alkali eingestellt und wieder in der Maschine geschüttelt. Dabei ergaben 55 ccm des Filtrats statt 5 mg Jod auch nur 4,3 mg.

Alsdann ging ich im Alkaligehalt stark herunter und zwar auf 0,8%, 0,6%, 0,4%, 0,2% Kalilauge. Die entsprechenden

Resultate waren statt 5 mg Jod 4,5 mg in sämtlichen Versuchen, also ein Fehler von etwa 10%.

Um diese Resultate weiter festzustellen, machte ich dieselben Versuche mit Menschen- und Hundeurin.

Die Versuchsanordnung hierbei war folgende:

100 ccm Menschen- bezw. Hundeurin werden versetzt mit 10 ccm 10prozentiger Kalilauge und mit 10 ccm der Jodkaliumlösung entsprechend 10 mg Jod. Ferner werden 5 Spatel Tierkohle mit 20 ccm 10prozentiger KOH versetzt und wird das Ganze geschüttelt. Die Hälfte der angewandten Flüssigkeit wird abfiltriert und hierin der Jodgehalt nach der oben angegebenen Methode bestimmt. Es ergaben sich statt 5 mg Jod 4,4 mg.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei der bisherigen Methode mit einem Verlust von ungefähr 10% zu rechnen ist. Unter diesen Umständen schien es geraten, den Versuch zu machen, ob man durch Variieren der Methode schärfere Resultate erzielen könne. Hier blieb nach obigen Versuchen eigentlich nur noch starkes Auswaschen der Kohle, solange, bis das Filtrat kein Jod mehr enthielt. Zu diesem Zweck wurden nun folgende Versuche angestellt:

50 ccm Hundeurin werden mit 5 ccm 20prozentiger Kalilauge alkalisch gemacht und 10 ccm der Jodkaliumlösung entsprechend 10 mg Jod zugesetzt. Anderseits werden 3 Spatel Tierkohle mit 10 ccm 10prozentiger Kalilauge benetzt, beides gemischt und die gesamte Flüssigkeit durchfiltriert. Dann wird die Kohle zweimal mit je 100 ccm Wasser nachgewaschen und das Jod nach der obigen Methode in dem ganzen Filtrat bestimmt. Das Ergebnis war 9,5 mg. Jod statt 10. Das Kohlefilter wurde sodann nochmals mit 100 ccm destilliertem Wasser nachgewaschen, um zu prüfen, ob auch jetzt noch Jod in der Kohle zurückgeblieben sei. Die Bestimmung des Jodgehaltes in diesem Filtrat ergab noch 0,3 mg. Das 4. Filtrat zeigte dann nach dem Ansäuren und Ausschütteln mit Nitrit und Schwefelkohlenstoff keine Violettfärbung mehr. Das Gesamtergebnis betrug also bei diesen Versuchen 9,8 mg Jod statt 10 mg.

Bei den nun folgenden, in gleicher Weise angestellten Versuchen, wurde stets die Kohle zweimal mit je 50 ccm destilliertem Wasser und zum Schluß mit 100 ccm destilliertem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat, nachdem zum vierten Male nach-

gewaschen war, wurde noch mehrmals geprüft auf Jodgehalt. Es zeigte sich aber, daß das 4. Filtrat immer jodfrei war.

Die Ergebnisse weiterer Versuche nach dieser Methode ergaben statt 10 mg Jod 9,5, 9,7, 9,7 mg.

Als Resultat ergibt sich, dass man mit einem Fehler von höchstens 5 Prozent das Jod nach dieser Methode nachweisen kann, falls in 50 ccm Urin 10 mg Jod enthalten sind.

Es wurde dann weiterhin versucht, ob sich anstatt des Filtrierens das Zentrifugieren anwenden ließe. Zu diesem Zweck wurden folgende Versuche angestellt:

50 ccm Urin werden 5 ccm einer 20prozentigen Kalilauge sowie 10 ccm der Jodkaliumlösung (= 10 mg Jod) zugesetzt. Außerdem werden 3 Spatel Tierkohle mit 20 ccm 10prozentiger Kalilauge benetzt; beides gemischt und 10 Minuten im Schüttelapparat geschüttelt. Die Flüssigkeit wird dann in 2 Glasbehälter der Zentrifuge gebracht und 10 Minuten zentrifugiert. Die jetzt klare Flüssigkeit wird abgegossen, der feste Kohlebrei bleibt am Grund des Glases sitzen. Jetzt füllte ich die beiden Gefäße wieder mit destilliertem Wasser, rührte die Kohle tüchtig um und zentrifugierte wieder 10 Minuten. Die klare Flüssigkeit goß ich wiederum ab und wiederholte obigen Vorgang nochmals. Der Jodnachweis in der üblichen Weise ergab 9,3 mg Jod statt 10,0.

Bei einem weiteren Versuch wurde bei gleichem Material die Mischung nur mit der Hand und nicht mit der Schüttelmaschine geschüttelt; hierbei zeigte sich, daß die Flüssigkeit nach 10 Minuten langem Zentrifugieren noch nicht klar war und eine dünne Kohleschicht an der Oberfläche der Flüssigkeit blieb. Es wurde deshalb bei den Versuchen mit der Zentrifuge der alkalische Urin immer 10 Minuten mit der alkalisch gemachten Tierkohle geschüttelt.

Außerdem wurde bei einem in gleicher Weise angesetzten Versuch zunächst 2mal alkalisch gemachtes Wasser nachgefüllt und zentrifugiert. Das Ergebnis war 9,1 mg Jod statt 10,0 mg.

Sodann wurde noch 3 mal destilliertes Wasser auf dieselbe Kohle aufgefüllt, umgerührt und zentrifugiert. In der abgegossenen Flüssigkeit konnten noch 0,8 mg Jod nachgewiesen werden, sodaß das Endresultat 9,9 mg Jod statt 10,0 betrug.

Die Ergebnisse der übrigen Versuche nach dieser Methode waren sämtlich 9,5 mg statt 10,0.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß man in der Tat bei mehrfachem Zentrifugieren der Lösung dieselben Resultate erhält wie beim Filtrieren, d. h. etwa 5% Fehler, aber es erwies sich, daß diese Methode sehr viel umständlicher war. Es mußte nämlich zum Nachwaschen fünfmal destilliertes Wasser verwandt werden, sodaß im ganzen jedesmal 6 Zentrifugierungen nötig waren.

Als wesentliches Resultat ist festzustellen: Versetzt man eine Quantität von 50 ccm Urin mit 5 ccm 20prozentiger Kalilauge und 10 ccm der Jodkaliumlösung (entsprechend 10 mg Jod); versetzt man ferner 3 Spatel Tierkohle (= 6 g) mit 20 ccm 10prozentiger Kalilauge, schüttelt das Ganze, filtriert und wäscht mit Wasser nach, bis etwa 50 ccm des Filtrats keine Jodreaktion mehr ergeben, so erhält man das angewandte Jodkalium mit einem Fehler von höchstens 5% wieder, wenn man die Flüssigkeit sauer macht, mit Nitrit behandelt und mit Schwefelkohlenstoff ausschüttelt. Ob man mit alkalischem oder destilliertem Wasser nachwäscht, ist, wie besondere Versuche ergaben, gleichgültig.

Doch ist zu bemerken, daß alle diese Versuche mit Menschen- oder Hundeurin angestellt wurden; anders kann sich der Pferdeurin verhalten. Es sei im Voraus bemerkt, daß der Urin stets mit Katheter entnommen wurde. Der erste Urin stammte von einem Pferd, bei dem Verdacht auf infektiöse Anämie bestand und das erhöhte Temperatur hatte. Der Urin war von dunkelbrauner Farbe, aromatischem Geruch, alkalischer Reaktion und wenig fadenziehend.

Es wurden bei diesem Versuch entsprechend obiger Methode 50 ccm Pferdeurin mit 5 ccm 20prozentiger Kalilauge und 10 ccm der Jodkaliumlösung versetzt, sowie 3 Spatel Tierkohle mit 20 ccm 10prozentiger Kalilauge. Die Mischung wurde filtriert und 3mal nachgewaschen. Das ganze Filtrat wurde dann angesäuert, mit Nitrit behandelt und mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Es bildete sich keine Emulsion des Schwefelkohlenstoffs. Das Ergebnis war 9,7 mg Jod statt 10,0. Dieser Versuch verlief also wie die oben genannten.

Anders gestalteten sich die folgenden mit Pferdeurin.

Der nächst verwandte Urin war lehmfarben von aromatischem Geruch, alkalischer Reaktion, stark fadenziehend und enthielt reichlich Mucin. Der Versuch wurde in gleicher Weise angesetzt und durchgeführt, wie der vorstehende. Es ließen sich jedoch nur 7,6 mg Jod statt 10,0 nachweisen. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure bildeten sich bei diesem Versuch übelriechende Gase, die sich beim Darüberhalten eines Streifens Filtrierpapiers, das mit Bleiessig getränkt war, durch Schwarzfärbung als Schwefelwasserstoff erwiesen. In diesem Fall trat also ein erhebliches Defizit an Jod auf. Der Urin war von vornherein zersetzt.

In einem ähnlichen Urin von einem anderen Pferd konnte ich mit der gleichen Methode nur 8,6 mg Jod statt 10,0 nachweisen.

Ein vierter Versuch mit Pferdeurin ergab bei Zugabe von 5 ccm der Jodkaliumlösung 4,4 statt 5 mg Jod.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß, wenn der Urin zersetzt und stark fadenziehend ist, dann die Jodbestimmung auf diesem Wege bis zu 25% Fehlresultate ergibt. Doch sei noch zu den Versuchen mit Pferdeurin bemerkt, daß trotzdem der Urin von vornherein stark getrübt und reich an Mucin war, die Ausschüttelung mit Tierkohle bewirkte, daß nachher beim Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff nie Emulsion entstand.

Die nächsten Versuche wurden wieder mit Hundeurin und nach der oben geschilderten Methode aber mit kleinerer Jodmenge angestellt, und zwar ging ich mit der Jodmenge zunächst auf 5 mg und zum Schluß auf 0,1 mg herunter. Die Versuche gestalteten sich im Einzelnen folgendermaßen:

1. 50 ccm Hundeurin
   5 ccm 20% KOH
   5 ccm der Jodkaliumlösung = 5 mg Jod
   3 Spatel Tierkohle
   20 ccm 10% KOH

beides gemischt, filtriert und nachgewaschen mit

1. 500 ccm Aqu. dest.
2. 50 ccm „ „
3. 100 ccm „ „

Die ganze Flüssigkeit von 280 ccm angesäuert, mit Nitrit behandelt, mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und letzterer

mit 1/127 Nathriumthiosulfatlölung titriert. Ich benötigte 4,9 ccm dieser Lösung (4,9 mg Jod).

2. 50 ccm Hundeurin
   5 ccm 20% KOH
   1 ccm der Jodkaliumlösung = 1,0 mg Jod
   3 Spatel Tierkohle
   20 ccm 10% KOH

beides gemischt, filtriert, nachgewaschen und den Jodgehalt bestimmt. Ergebnis: 1 mg Jod. Es konnte also die ganze angewandte Jodmenge in diesem Fall nachgewiesen werden.

3. 50 ccm Urin
   5 ccm 20% KOH
   0,5 ccm der Jodkaliumlösung = 0,5 mg Jod
   3 Spatel Tierkohle
   20 ccm 10% KOH

Ergebnis: 0,49 statt 0,5 mg Jod.

4. 50 ccm Urin
   5 ccm 20% KOH
   0,25 ccm der Jodkaliumlösung = 0,25 mg Jod
   3 Spatel Tierkohle
   20 ccm 10% KOH

Ergebnis: 0,25 mg Jod.

5. 50 ccm Urin vom Hund
   5 ccm 20% KOH
   0,1 ccm der Jodkaliumlösung = 0,1 mg Jod
   3 Spatel Tierkohle
   20 ccm 10% KOH

Ergebnis: Beim Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff konnte eine deutliche Violettfärbung festgestellt werden.

6. 50 ccm Menschenurin
   5 ccm 20% KOH
   0,1 ccm der Jodkaliumlösung = 0,1 mg Jod
   3 Spatel Tierkohle
   20 ccm 10% KOH

Ergebnis: Auch in 50 ccm Menschenurin konnte 0,1 mg Jod deutlich mit dieser Methode nachgewiesen werden.

Es ergibt sich hieraus, daß die kleinen Jodmengen (1 bis 5 mg) in der Tat ohne Verlust nachweisbar sind. Auch läßt sich eine Quantität von 0,1 mg Jod in 50 ccm Urin unter solchen

Umständen noch nachweisen, und zwar gilt dies sowohl für Hunde- wie für Menschenurin.

Ferner ist geprüft worden, ob so erhebliche Mengen Tierkohle, wie ich sie verwandte, in der Tat nötig sind. Infolgedessen wurde folgender Versuch angestellt:

50 ccm Urin
5 ccm 20% KOH
10 ccm der Jodkaliumlösung (= 10 mg)
1 Spatel Tierkohle
10 ccm 10% KOH

Ergebnis: 7,6 mg statt 10,0 Jod, geringe Emulsionsbildung.

Bei diesem Versuch, wo nur ein Drittel der Kohle verwandt wurde, trat demnach ein deutliches Defizit auf.

Weiter wurde versucht, ob durch Höhergehen mit der Dosis der Tierkohle sich das Resultat noch verbessern ließe.

50 ccm Urin
5 ccm 20% KOH
10 ccm der Jodkaliumlösung
5 Spatel Tierkohle
50 ccm 10% KOH.

Mischung filtriert, 4 mal nachgewaschen.

Ergebnis: 9,7 mg statt 10,0.

Wie aus dem Versuch hervorgeht, wurde durch das Mehr an Tierkohle keine Verbesserung des Resultates erzielt, wohl aber wurde das Auswaschen schwieriger.

Endlich wurde versucht, ob man mit dem Alkaligehalt der Lösung heruntergehen darf. Der Versuch wurde so angestellt:

50 ccm Urin
0,6 ccm 20% KOH
10 ccm der Jodkaliumlösung
3 Spatel Tierkohle
20 ccm $^1/_4$ % KOH.

Mischung filtiert und 3mal nachgewaschen.

Ergebnis: 9,3 mg statt 10,0; geringe Emulsionsbildung.

Aus diesem Versuch geht zweierlei hervor:

1. Es trat unter diesen Umständen eine geringe Emulsionsbildung auf beim Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff,
2. das Resultat wurde etwas schlechter.

Man wird demnach nicht unter die obenbezeichnete Alkaligrenze heruntergehen dürfen.

Zum Schluß habe ich noch einige Versuche angestellt mit Yatren. Yatren enthält in 1 gr 260 mg Jod; es ist in Wasser gut löslich. Es war von Hermann folgender Versuch bereits angestellt: Er löste 50 mg Yatren in 100 ccm Urin, schüttelte mit alkalischer Tierkohle etc. und erhielt im Filtrat 13,5 mg Jod, d. h. alles im Yatren enthaltene Jod.

Eine Bestätigung dieses Versuches ist mir nicht gelungen. Zunächst stellte ich fest, wie schon Hermann gefunden hatte, daß eine wässerige Yatrenlösung durch dauernde Behandlung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure quantitativ zu Jod versetzt wird. Der Versuch verlief folgendermaßen:

50 ccm destilliertes Wasser
5 ccm 20% KOH
10 ccm der Yatrenlösung, entsprechend 10 mg Jod.

Die Lösung wird angesäuert, wiederholt mit Kaliumnitrit behandelt und mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Bei wiederholtem Nitritzusatz wird nach und nach das Jod frei.

Ergebnis war 9,8 mg statt 10.

Dann wiederholte ich den Versuch mit Urin.

50 ccm Urin
5 ccm 20% KOH
10 ccm der Yatrenlösung
3 Spatel Tierkohle
20 ccm 10% KOH

beides gemischt, filtriert und nachgewaschen, entsprechend obiger Methode. Das Filtrat wird angesäuert und das Jod in der bekannten Weise bestimmt. Trotz wiederholtem Nitrit-Zusatz und wiederholtem Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff konnte ich nur 3,8 mg statt 10 nachweisen.

Zwei weitere Versuche mit Urin ergaben 3,6 mg und 3,2 mg statt 10,0.

Bei den folgenden Versuchen mit Urin wurden kleinere Mengen der Yatrenlösung angewandt. Der gleiche Versuch mit 5 ccm der Yatrenlösung angesetzt, ergab 1,2 mg Jod statt 5. Bei einem Verbrauch von 3 ccm der Yatrenlösung erhielt ich 0,4 mg statt 3,0. Der Versuch mit 2 ccm Yatrenlösung ergab 0,15 mg statt 2,0.

Wurde nur 1 ccm der Yatrenlösung zugesetzt, so war kaum noch eine Violettfärbung des Schwefelkohlenstoffs nachweisbar.

Wie diese Versuche zeigen, gelang es mir nicht, das angewandte Yatren im Filtrat wieder nachzuweisen. Es fehlte stets ein erheblicher Teil. Worauf die Differenz mit Hermann zurückzuführen ist, ist nicht ohne weiteres ersichtlich. Möglich ist auch hier, daß die Verschiedenheit der angewandten Kohle den Ausschlag gab; auch verwandte ich ein neu bezogenes Präparat von Yatren.

Komme ich zum Schluß zum wesentlichen Resultat der Arbeit, so ergibt sich, daß das Jod, das im Urin in Form von Jodkalium enthalten ist, sich mit ausreichender Sicherheit nach der angegebenen Methode nachweisen läßt. Enthalten 50 ccm Urin 10 mg Jod, so kann der Fehler 5% betragen; enthalten sie 5 mg Jod und weniger, so wird es restlos nachgewiesen. Die Methode wird folgendermaßen ausgeführt: Der jodhaltige Urin wird mit soviel Kalilauge versetzt, daß er eine 1prozentige Lösung derselben darstellt; ferner wird auf je 10 ccm angewandten Urins 1 g Tierkohle zur Ausschüttelung verwandt; diese Kohle wird vor dem Ausschütteln mit 10% Kalilauge versetzt, sodaß auf je 1 g Kohle 2 ccm Lauge kommen. Dann wird beides miteinander geschüttelt, filtriert und der Rückstand solange mit destilliertem Wasser nachgewaschen, bis etwa 50 ccm des Filtrats keine Reaktion auf Jod mehr geben. Wird dann das gesamte Filtrat nach Kaliumnitrit- und Schwefelsäurezusatz mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und darin titriert, so erscheint das angewandte Jod bis auf etwa 5% bei der Titrierung wieder, falls 10 mg Jod verwandt waren; waren 5 mg und weniger verwandt, so wurde das Jod ohne Verlust nachgewiesen.

Zum Schluß gestatte ich mir, Herrn Geheimrat Professor Dr. Geppert und Herrn Apotheker Lüttringhaus, Assistent des Pharmakologischen Instituts, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Karl Hellwig, wurde am 24. August 1896 zu Allendorf, Bez. Cassel, geboren. 3 Jahre besuchte ich die Volksschule in Verna, erhielt dann Privatunterricht für Sexta und Quinta. Von Ostern 1908 an besuchte ich das Wilhelms-Gymnasium zu Cassel. Im August 1914 legte ich hier die Notreifeprüfung ab und trat in das Heer ein. Im Dezember 1918 aus dem Heeresdienst entlassen, war ich bis Herbst 1921 in der Landwirtschaft tätig und studierte dann bis zum Wintersemester 1922 Landwirtschaft an der Universität Gießen. Vom Wintersemester 1922/23 ab wandte ich mich dem veterinärmedizinischen Studium zu und legte im Winter 1924 mein Physikum ab. Während meiner veterinärmedizinischen Studienzeit besuchte ich die Universität Gießen und die Tierärztliche Hochschule in Hannover. Die tierärztliche Vorprüfung sowie die tierärztliche Prüfung legte ich in Gießen ab.

Literatur.

Bender, Theo: Eine einfache Methode des quantitativen Nachweises von Jodkali im Urin.
Dissertation Gießen 1926.

Hermann, Oskar: Ueber Jodausscheidung nach Einspritzung von Yatren.
Dissertation Gießen 1926.

Sonnenberg, Kurt: Der qualitative Nachweis von kleinen Jodkalimengen im Urin.
Dissertation Gießen 1925.